

09/719998 CT/JP00/02639
JP00/02639
06238 PCT
21.04.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 05 MAY 2000	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 4月21日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第114213号

出 願 人
Applicant (s):

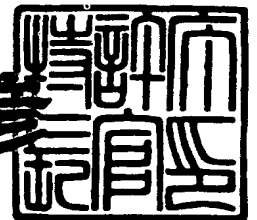
株式会社ニコン

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3010946

【書類名】 特許願

【整理番号】 99-00254

【提出日】 平成11年 4月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03B 20/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン
内

【氏名】 平岩 弘之

【特許出願人】

【識別番号】 000004112

【氏名又は名称】 株式会社ニコン

【代表者】 吉田 庄一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005223

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 石英ガラス部材、その製造方法、及び投影露光装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

石英ガラス部材内のOH基濃度の最大値と最小値との差が50ppm以下であり、且つ前記部材内の歪のばらつきが -2.0nm/cm 以上 $+2.0\text{nm/cm}$ 以下の範囲内であることを特徴とする石英ガラス部材。

【請求項 2】

180nm以下の真空紫外域で用いる石英ガラス部材であって、該部材内のOH基濃度の最大値が50ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載の石英ガラス部材。

【請求項 3】

石英ガラス部材の製造方法において、
原料と燃焼ガスとをバーナ先端部の複数の管から噴出させてOH基濃度の最大値と最小値との差が50ppm以下の石英ガラス塊を合成する合成工程と、
石英ガラス塊を冷却する工程であって1600℃付近の温度域を通過する際の降温速度を 10℃/分 以下の速度とする冷却工程と、
を有する石英ガラスの製造方法。

【請求項 4】

前記冷却工程が、前記合成工程で用いられる合成炉内で行われることを特徴とする請求項3に記載の石英ガラス部材の製造方法。

【請求項 5】

石英ガラス部材の製造方法において、
原料と燃焼ガスとをバーナ先端部の複数の管から噴出させてOH基濃度の最大値と最小値との差が50ppm以下の石英ガラス塊を合成する合成工程と、
石英ガラス塊を熱処理装置内で熱処理する工程であって、石英ガラス塊を1600℃以上2300℃以下の所定の温度まで昇温し一定時間保持した後、1600℃付近の温度域を通過する際の降温速度が 10℃/分 以下の速度となるように冷却する熱処理工程と、

を有する石英ガラス部材の製造方法。

【請求項 6】

前記熱処理工程の昇温速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることを特徴とする請求項 5 に記載の石英ガラス部材の製造方法。

【請求項 7】

250 nm 以下の波長の光を露光光としてマスクを照明し、該マスクのパターンを基板上に形成する投影露光装置において、
光透過性光学部材として用いられる石英ガラス部材内の OH 基濃度の最大値と最小値との差が 50 ppm 以下であり、且つ前記部材内の歪のばらつきが -2.0 nm/cm 以上 $+2.0\text{ nm/cm}$ 以下の範囲内であることを特徴とする投影露光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外域や真空紫外域の光学系に用いられるレンズ、プリズムあるいはフォトマスク等、あるいはその母材となる石英ガラス部材に関するものである。

また、本発明は、歪の小さい石英ガラス部材の製造方法に関するものである。

【0002】

さらに、本発明は、所定のマスクパターンを基板上に転写する投影露光装置に関するものであり、特に半導体製造に好適な紫外域、真空紫外域の光源を用いた投影露光装置に関するものである。

【0003】

【従来の技術】

従来、半導体製造用の投影露光装置としては、図 5 に示されるようなものが用いられる。図 5 の (a) に示されるように、水銀アーク灯等の光源 51 からの光束は楕円鏡 52 により集光された後、コリメータレンズ 53 により平行光束に変換される。そしてこの平行光束は、図 5 の (b) に示すような断面が四角形の光学素材 54 a の集合体よりなるフライアイレンズ 54 を通過することにより、こ

れの射出側に複数の光源像が形成される。この光源像位置には、円形状の開口部を有する開口絞り 5 5 が設けられている。この複数の光源像からの光束はコンデンサーレンズ 5 6 によって集光され、被照射物体としてのマスク M を重疊的に均一照明する。

【0 0 0 4】

このようにして照明光学系によって均一照明されたマスク M 上のパターンは、複数のレンズ (5 7 1、5 7 2) よりなる投影光学系 5 7 によって、レジストが塗布されたウェハ W 上に投影露光される。このウェハ W は 2 次元的に移動するウェハステージ W S 上に載置されており、図 5 の投影露光装置では、ウェハ上での 1 ショット領域の露光が完了すると、次のショット領域への露光のために、順次ウェハステージを 2 次元移動させるいわゆるステップアンドリピート方式の露光が行われる。

【0 0 0 5】

また、近年においては、マスク M に対し長形状または円弧状の光束を照射し、投影光学系に関して共役に配置されたマスク M とウェハ W とを一定方向に走査することにより、高いスループットでマスク M のパターンをウェハ W 上へ転写することが可能な走査露光方式が提案されている。

いずれの方式の投影露光装置においても、その光学系に用いられる光学部材としては、使用する光源の波長に対する透過率が高いことが望まれる。これは、投影露光装置の光学系が多数の光学部材の組み合わせにより構成されており、たとえレンズ 1 枚当たりの光損失が少なくとも、それが光学部材の使用枚数分だけ積算されると、トータルでの透過率低下が大きくなるからである。透過率が低い光学部材を用いると、露光光を吸収することによって光学部材の温度が上昇して屈折率の不均質が生じ、さらには光学部材の局所的熱膨張によって研磨面の変形をもたらす。これによって光学性能の劣化が生じる。

【0 0 0 6】

一方、特に投影光学系においては、より微細かつ鮮明な投影露光パターンを得るために、光学部材の屈折率の均質性が高いことが要求される。これは、屈折率のばらつきにより光の進み遅れが生じ、これが投影光学系の結像性能に大きく影

響するからである。

そこで、紫外域（波長 400 nm 以下）の投影露光装置の光学系に用いられる光学部材の材料としては、紫外域での透過率が高く、屈折率の均質性に優れた石英ガラスあるいはフッ化カルシウム結晶が一般的に用いられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

近年においては、ウェハ面上により微細なマスクパターン像を転写する、すなわち解像度を向上させるために、光源の波長を短くすることが提案されている。

例えば、これまでの g 線（436 nm）や i 線（365 nm）から、KrF（248 nm）や ArF（193 nm）エキシマレーザ、さらには真空紫外と呼ばれる F₂（157 nm）レーザへと短波長化が進められている。

【0008】

このような短波長レーザを用いた投影露光においては、より微細なマスクパターンを得ることを目的としているため、透過率や屈折率の均質性について、より高い特性をもつ材料が用いられている。

しかしながら、そのような高い特性を持つ材料であっても、光学系に組み上げたとき、所望の解像度が得られないことがあった。

【0009】

そこで、本発明は、高い解像度を得ることが可能な投影露光装置に適した光学部材及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者はまず、光学部材を構成する材料の歪が、投影露光装置の解像度に大きく影響することを突き止めた。歪の大きさと解像度の関係は、本発明者らが既に特開平 8-107060 において示してある。これによれば、歪（複屈折）の大きさ（絶対値）が 2 nm/cm 以下、分布が中央対称であることにより、投影光学系の設計性能に近い解像度が得られることが示されている。

【0011】

さらに近年では解像度に対する要求がさらに高まり、光源としてより短波長の

光を用いたり、光学部材として大口径かつ厚みのあるものを用いた場合には、特に歪の小さい石英ガラスが望まれている。

従来、光学ガラスの歪は、石英ガラスの合成後あるいは熱処理後に冷却される過程の影響によって決定されると考えられていたが、本発明者が歪の小さい石英ガラスについて研究したところ、石英ガラス中の構造分布（ SiO_2 の結合分布）や石英ガラス中に存在する不純物分布もまた、石英ガラスの歪に大きく影響することがわかった。

【0012】

そして、この構造分布や不純物の中でもOH基濃度の分布が、石英ガラスの歪に大きく影響することから、石英ガラス部材内のOH基濃度の最大値と最小値との差を50ppm以下とすることにより歪の小さい石英ガラスが得られることを見出し、本発明を成すに至った。

本発明は第1に「石英ガラス部材内のOH基濃度の最大値と最小値との差が50ppm以下であり、且つ前記部材内の歪のばらつきが -2.0nm/cm 以上 $+2.0\text{nm/cm}$ 以下の範囲内であることを特徴とする石英ガラス部材」を提供する。

【0013】

さらに本発明者らは、より歪の小さい石英ガラス部材を得るために、合成後あるいは熱処理後の冷却（降温）工程について検討した結果、 1600°C 付近の降温速度が、石英ガラスの歪を左右する大きな要因であることを見出した。そして、この 1600°C 付近の温度域を通過する際の降温速度を 10°C/分 以下の速度となるように冷却することにより、石英ガラスの構造分布を均質化し歪の小さい石英ガラスを得ることに成功した。

【0014】

よって本発明は第2に「原料と燃焼ガスとをバーナ先端部の複数の管から噴出させてOH基濃度の最大値と最小値との差が50ppm以下の石英ガラス塊を合成する合成工程と、石英ガラス塊を熱処理装置内で熱処理する工程であって、石英ガラス塊を $2300^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ の所定の温度まで昇温し一定時間保持した後、 1600°C 付近の温度域を通過する際の降温速度が 10°C/分 以下の速度と

なるように冷却する熱処理工程とからなる石英ガラス部材の製造方法」を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の石英ガラス部材において、歪のばらつきが -2.0 nm/cm 以上 $+2.0\text{ nm/cm}$ 以下の範囲内であることについて説明する。

従来、歪の評価は、その大きさ（絶対値）の大小で議論されている。本発明ではまず、光学部材の歪の評価として進相軸の向きを考慮し、進相軸の方向が部材の直径と平行な場合にはプラス、垂直な場合にはマイナスと表現し、その程度を数値で表現することとした。

【0016】

このように進相軸の向きを考慮した歪の評価を行うことは、特に複数の光学部材を組み合わせて構成される光学系の性能を制御するために有効である。すなわち、同じような歪の分布（パターン）を有する光学部材を用いて光学系を構成すると、歪が積算され、光学系の性能に及ぼす影響が大きくなる。反対に、進相軸の向きの異なる光学部材を組み合わせることにより、歪の影響が打ち消されるのである。

【0017】

そこで、本発明においては、進相軸の向きを考慮した歪の評価を採用したものである。

歪の小さいガラスを得るため、一般的な光学ガラスの場合、徐冷操作が行われる。熔融後固化したガラスをゆっくりとした速度で温度を下げ、残留する永久歪を取り除く操作である。一般的な多成分系の光学ガラスでは、十分に高い温度（例えば歪点以上、光学ガラスの場合通常数百℃）で保持し、できる限り遅い温度で降温すれば、ほぼ無歪に近いガラスが得られる。これは、一般的な光学ガラスの製造においては、ガラス熔融時に均質化を目的として熔融状態になったガラスを白金製の攪拌翼などを用いて攪拌を行うため、ガラスが完全に均質化され、ガラス内に熱膨張率などの熱的物性の偏りが存在しない状態を作り出すことが可能なためである。したがって、無限に長い時間で降温すれば理論上は歪をゼロにす

ることが可能になる。

【0018】

しかし、石英ガラスの場合は、このような熔解により得られたガラスとは全く異なる挙動を示すことがわかった。石英ガラスでは、熱膨張率が光学ガラスより一桁小さく、歪が小さい状態を光学ガラスよりはるかに容易に得られるはずであるにもかかわらず、徐冷操作を行っても歪が残留したり、光学ガラス並の非常にゆっくり降温した場合であっても歪が除去できない場合が多く見られるのである。

【0019】

これは、石英ガラスの場合、合成時やそれに近い温度での熱処理時の温度分布、不純物の分布、あるいは SiO_2 の構造の分布に起因して、石英ガラス内部に熱的な物性の分布が生じ、徐冷操作を行ってもそれを取り去ることができないからであると考えられる。一例を挙げれば、ガラス塊の内部に不純物の分布が存在すれば、不純物分布に起因した熱膨張率分布が生じ、この分布が存在する限り、無限時間かけて降温しても、位置による収縮の程度の差が生じてしまうため、歪を生じてしまう。

【0020】

石英ガラスは、粘性が低下する温度が非常に高く、また、熔融温度と揮発が始まる温度が近く、熔融状態を得ようとするとき揮発が激しくなるため、光学ガラスのように、攪拌翼を用いるような完全な均質化を行う事ができない。

したがって、本発明においては、合成で石英ガラス塊を得る段階で、できる限り均質な石英ガラスとすることとした。具体的には、OH基濃度の最大値と最小値との差（OH基濃度の分布）を50ppm以下とする。これは、石英ガラス中の構造あるいは石英ガラス中に存在する不純物の中でもOH基濃度の分布が、より歪に影響を与えるからである。

【0021】

さらに、本発明の石英ガラスの製造方法は、OH基濃度の分布が50ppm以下となるように合成条件を調整して得られた石英ガラス塊を均質化して、より歪の小さい石英ガラスを得るものである。

石英ガラスを 1 8 0 0℃以上の高温で粘性変形をさせることにより、一般の光学ガラスのように攪拌できないまでも、ある程度の均質化を行うことができる。このような、高温域で一旦生成した不純物の分布、あるいは SiO_2 の構造の分布は、1 2 0 0℃以下の徐冷では消すことができないため、より高温の状態での製造条件が最終的な歪を決定する。

【0 0 2 2】

本発明者らは、1 6 0 0℃付近の降温速度が、石英ガラスの歪を左右する大きな要因であることを見いだした。

そこで、本発明は、1 6 0 0℃付近の温度域を通過する際の降温速度を 1 0℃/分以下の速度となるように冷却することにより、石英ガラスの構造分布を均質化し、歪の小さい石英ガラスを得ることとした。

【0 0 2 3】

この降温速度は、石英ガラスを製造する際の合成炉内で石英ガラス塊（インゴット）を冷却する際あるいは、製造後の熱処理のいずれか或いはいずれにも適用されるものである。

本発明の投影露光装置に用いられる石英ガラスは、例えば、

a) ケイ素化合物を酸水素火炎中で加水分解してガラス微粒子（いわゆるスート）を得、該ガラス微粒子を堆積させて多孔質ガラス（いわゆるスート体）を形成する。該多孔質ガラスを軟化点（好ましくは融点）近傍以上の温度で透明化させ、透明石英ガラスを得る方法

b) ケイ素化合物を酸水素火炎中で加水分解し、得られたガラス微粒子をターゲット上に堆積させると同時に透明ガラス化を行い、透明石英ガラスを得る方法等が用いられる。a の方法はスート法、b の方法は直接法と呼ばれる。

【0 0 2 4】

スート法において、多孔質ガラスの形成方法は特に限定されず、VAD法、OVD法、ゾルゲル法などが用いられる。

以下に、直接法（火炎加水分解法とも呼ばれる）により石英ガラスを製造する方法を説明する。

図 2 に、本発明において用いられる石英ガラスを合成するための合成炉を示す

【 0 0 2 5 】

バーナ 1 は石英ガラス製の多重管構造のものであって、炉の上部からターゲット 2 にその先端部を向けて設置されている。炉壁は炉枠 4 及び耐火物 3 により構成されており、観察用の窓（図示せず）、I R カメラ監視用窓 5、及び排気系 6 が設けられている。炉の下部には、インゴット 7 形成用のターゲット 2 が配設されており、ターゲット 2 は、支持軸 8 を介して炉の外にある X Y ステージ（図示せず）に接続されている。支持軸 8 はモータにより回転可能とされており、X Y ステージは X 軸サーボモータおよび Y 軸サーボモータにより X 方向および Y 方向に 2 次元的に移動可能とされている。

【 0 0 2 6 】

バーナ 1 から酸素含有ガス、水素含有ガスが噴出され、これが混合され火炎を形成する。この火炎中に原料のケイ素化合物をキャリアガスで希釈してバーナの中心部から噴出させると、原料が加水分解されて石英ガラス微粒子（スート）が発生する。これを、回転、揺動するターゲット上に堆積させ、これと同時に熔融・ガラス化することにより、透明石英ガラスのインゴットが得られる。このとき、インゴット上部は火炎に覆われており、インゴット上部の合成面の位置を常にバーナから等距離に保つようにターゲットが Z 方向に引き下げられる。

バーナ 1 の中心部から噴出させる原料としては、 SiCl_4 、 SiHCl_3 などのケイ素の塩化物、 SiF_4 、 Si_2F_6 等のケイ素のフッ化物、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン等のシロキサン類、メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等のシラン類などの有機ケイ素、その他 SiH_4 、 Si_2H_6 などが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

合成では、X Y ステージにおいて、X もしくは Y 方向に 4 0 m m 以上、望ましくは 8 0 m m 以上の幅で往復運動させることにより、O H 濃度分布が 5 0 p p m のインゴットを得ることができる。これは、バーナからの火炎が O H 基の濃度分布を持つことが避けられないため、バーナと合成面の位置関係を常に変化させる

ためである。合成面のOH基濃度が均一に分散されるような運動が特に効果的である。なお、ターゲットは回転運動のみを行い、バーナをXY揺動させても良い。

【0028】

これらの運動によりバーナにより加熱される合成面の位置も常に変化するため、OH基などの不純物の分布のみならず、温度分布も分散化されて小さくなり、合成時に規定されるSiO₂の構造の分布も小さくなる。XY揺動を行わない場合は、バーナから噴出されるガスの酸水素比率を理論空燃比の1:2より水素過剰側で燃焼させ、温度分布、濃度分布を小さくし、かつ火炎の当たる場所をターゲットから5mm以上、望ましくは15mm以上オフセットさせることにより、OH基分布、合成時に規定されるSiO₂の構造の分布を小さくすることができる。オフセット量を大きくすることにより、インゴットの合成面の中央部に原料ガスが集中してこの部分の温度が低下する現象を防ぎ、合成面のOH基分布や温度分布を均一に保つことができる。

【0029】

合成段階で生成したこれらの分布は、その後の熱処理や均質化工程において完全に消去する事はできないが、石英ガラスインゴットを冷却する際の温度管理を行うことにより、歪の小さい石英ガラスを得ることができる。特に重要なのは1600℃付近の温度域を通過させる速度であり、この温度域、好ましくは1500~1800℃の降温速度を10℃/分以下とすることにより、OH基分布や合成時に規定されるSiO₂の構造の分布をある程度緩和させることができる。このとき、OH基分布が大きすぎると、降温速度を調整しても分布を緩和することが難しくなるため、OH基分布は50ppm以下である必要がある。

【0030】

合成炉内でのインゴットの温度を調整できない場合、あるいはインゴットをこの速度以上で冷却させざるを得ない場合は、合成炉からインゴットを取り出した後、再度1800℃以上まで加熱し、1600℃付近の降温速度を10℃/分以下としつつ降温しても、同様の効果が得られる。

また、脈理除去の目的等で、合成温度に近い、1800℃以上の温度を酸水素

バーナ、もしくは雰囲気炉により得て、合成で得られた石英ガラスに対し粘性変形を伴う均質化操作を行うことがあるが、この場合にも1600℃付近の温度域を10℃/分以下の速度で通過させることが必要となる。装置上の制約で、均質化工程における冷却時の温度制御が充分に行えない場合には、均質化操作を行った石英ガラスを一旦室温まで下げた後昇温し、一定時間保持した後1600℃付近の温度域を10℃/分以下の速度で冷却することにより、歪の小さい石英ガラスを得ることができる。

【0031】

以上のように合成時あるいは合成後に、又は均質化処理時あるいは均質化処理後に1800℃以上の温度から冷却する際の降温速度を制御することにより、歪の小さい石英ガラスを得ることができる。

本発明の石英ガラス部材を、紫外線あるいは真空紫外線レーザ用の光学部材として用いる場合には石英ガラス中に含まれる水素分子濃度が 5×10^{17} 個/cm³以上であることが好ましい。さらに、特に高出力のArFエキシマレーザ等を用いる場合には石英ガラス中に含まれる水素分子濃度が 1×10^{18} 個/cm³以上であることが好ましい。水素分子を多く含む石英ガラスを合成により得る方法が提案されているが、合成後に高温熱処理を行うことにより石英ガラス中に含まれる水素分子が石英ガラス表面から抜けてしまうことがある。そこで、本発明では、好ましくは1℃/分以上、さらに好ましくは2℃/分の速度で昇温することすることで、拡散により石英ガラス表面から水素分子が放出されるのを防ぐ。

【0032】

なお、水素ドープ等の目的で行う熱処理工程やアニール工程においては、インゴットもしくはインゴットから切り出した石英ガラス部材の保持温度は1200℃程度であるため、歪を小さくする効果はあまり期待できない。しかしながら、降温速度が早いと熱応力による歪が石英ガラス中に残存する現象が起こるため、好ましくは600℃付近までの降温速度を1℃/分以下、さらに好ましくは0.5℃/分以下とする。

【0033】

本発明の石英ガラス部材が180nm以上250nm以下の紫外線レーザに用

いられるものである場合、石英ガラス中に含有されるOH基濃度は10ppb以上1000ppm以下であることが好ましい。OH基は石英ガラスの構造を安定化させる作用があり、レーザが照射された際に吸収帯が生成することを抑制し、耐紫外線性を向上させる。本発明の石英ガラス部材が180nm以下の真空紫外線レーザに用いられるものである場合、石英ガラス中に含有されるOH基濃度は10ppb以上50ppm以下であることが好ましい。OH基は150nm付近に吸収帯を有するため、OH基濃度が50ppmより大きいと、初期透過率が低下する傾向にある。本発明において、歪の小さい石英ガラスを得るためには、いずれの波長域の紫外線に用いる場合においても、OH基濃度の最大値と最小値の差が50ppm以下である必要がある。

【0034】

本発明の石英ガラス部材を特にレンズ部材として用いる場合、レンズ部材の中心部の歪が実質的にゼロ、具体的には0.2nm/cm以下であることが好ましい。光学部材に照射される光のほとんどは、光学部材の中心部に光軸を持つ。そこで、本発明の石英ガラス部材であって、特に中心部の歪が実質的にゼロのものをレンズ部材として用いることにより、中心部に歪を有する部材を用いた場合と比較して、光学性能に対する歪の影響を大幅に低減することが可能となる。

【0035】

さらに、光学部材の歪の分布が中心以外に極値を持たないものであれば、光学系全体での歪の積算を見積もることが容易であり、個々の部材が持つ歪の影響を効果的に打ち消し合って所望の光学性能を得ることが可能となる。

以下に、本発明において用いられる歪（複屈折）の測定法について説明する。

まず、位相変調法について説明する。光学系は光源、偏光子、位相変調素子、試料、検光子を配置している。光源としてはHe-Neレーザーまたはレーザーダイオード、位相変調素子としては光弾性変換器が用いられる。光源からの光は偏光子により直線偏光となって位相変調素子に入射する。試料上に投射される位相変調素子からの光束は素子により直線偏光→円偏光→直線偏光と連続的に偏光状態が変化する変調光である。測定に際しては、試料上の測定点に入射する光束を中心に試料を回転させ、検知器の出力のピークを見つけ、そのときの振幅を測

定することによって進相軸（または遅相軸）の方向と複屈折位相差の大きさを求める。ゼーマンレーザーを用いた他の方法として、位相シフト法、光ヘテロダイン干渉法も、本発明において使用することが可能である。

【0036】

その他、測定精度ではやや劣るが以下のような方法での測定も可能である。

回転検光子法では、光源と光検出器の間の試料を偏光子と回転検光子で挟むような装置構成となっている。被測定試料の後においた検光子を回転させながら検知器からの信号を測定し、検知器からの信号の最大値と最小値から位相差を求める。

【0037】

位相補償法では、光源、偏光子、試料、位相補償版、検光子、光検出器を配置する。偏光子と検光子の軸はお互いに直交状態に置く、被測定試料に入射した直線偏光は試料の複屈折により楕円偏光になるので、位相補償版を調節することにより直線偏光に戻す。補償版を調節することにより、検知器での信号はほとんどゼロになる。最も良く消光した位相補償値が複屈折の量となる。

【0038】

クロスニコル光学系の中で標準試料を置き比較する簡便な方法でも、測定試料の厚みが十分あれば、測定は可能になる。

複屈折の測定値には、進相軸の方向が部材の直径と平行な方向な場合は＋、垂直な方向を－の符号を付けた。複屈折の測定値が小さいような場合は進相軸は必ずしも直径と完全に平行もしくは垂直にはならず、傾きを持つことがある。この場合は直径に対して45度の角度より平行に近いものは＋、垂直に近いものは－の符号となる。

【0039】

次に、本発明の投影露光装置の具体的な構成の一例を示す。

図3は、本発明にかかる投影露光装置の構成を示すものである。図3のaは投影露光装置を真上から見たときの構成を示す図であり、bはaの装置を横方向から見たときの構成を示す図である。図3に示すように、エキシマレーザや固体レーザ等の所定の波長の光を供給する光源10からは、248nm（KrFエキシ

マレーザ)、193nm (ArFエキシマレーザ)、157nm (F₂レーザ)等の波長を有するほぼ平行な光束が出力され、このときの平行光束の断面形状は矩形状となっている。この光源10からの平行光束は、所定の断面形状の光束に整形する光束整形部としてのビーム整形光学系20に入射する。このビーム整形光学系20は、図3aの紙面と垂直方向(図3bにおける紙面方向)に屈折力を持つ2つのシリンドリカルレンズ(20A、20B)で構成されており、光源側のシリンドリカルレンズ20Aは、負の屈折力を有し、図3bの紙面方向の光束を発散させる一方、被照射面側のシリンドリカルレンズ20Bは、正の屈折力を有し、光源側のシリンドリカルレンズAからの発散光束を集光して平行光束に変換する。従って、ビーム整形光学系20を介した光源10からの平行光束は、図3bの紙面方向の光束幅が拡大されて光束断面が所定の大きさを持つ長形状に整形される。なお、ビーム整形光学系20としては、正の屈折力を持つシリンドリカルレンズを組み合わせたものでも良く、さらにはアナモルフィックプリズム等でも良い。

【0040】

ビーム整形光学系20からの整形された光束は、第1リレー光学系21に入射する。ここで、第1リレー光学系21は、2枚の正レンズからなる正の屈折力の前群(21A、21B)と、2枚の正レンズからなる正の屈折力の後群(21C、21D)とを有しており、第1リレー光学系21の前群(21A、21B)は、この前群のマスクM側(後側)の焦点位置に集光点(光源像)Iを形成し、第1リレー光学系21の後群(21C、21D)は、その前群(21A、21B)の焦点位置に光源側(前側)の焦点位置が一致するように配置されている。そして、この第1リレー光学系21は、光源10の射出面と後述する第1多光源像形成手段としてのオプティカルインテグレータ30の入射面とを共役にする機能を有している。この第1リレー光学系21の機能によって、光源10からの光の角度ずれに伴うオプティカルインテグレータ30を照明する光束のずれを補正し、光源10からの光の角度ずれに対する許容度を大きくしている。なお、光源10からの光を第1多光源形成手段へと導く導光光学系は、ビーム整形光学系20と第1リレー光学系21とで構成される。

【0041】

第1リレー光学系21を介した光束は、直線状に3列配列された複数の光源像を形成する第1多光源形成手段としてのオプティカルインテグレータ30に入射する。このオプティカルインテグレータ30は、ほぼ正方形のレンズ断面を有する複数の両凸形状のレンズ素子が複数配置されて構成されており、オプティカルインテグレータ30全体としては長方形の断面を有している。そして、各々の両凸形状のレンズ素子は、図3aの紙面方向と図3bの紙面方向とで互いに等しい曲率（屈折力）を有している。

【0042】

このため、オプティカルインテグレータ30を構成する個々のレンズ素子を通過する平行光束は、それぞれ集光されて各レンズ素子の射出側には光源像が形成される。従って、オプティカルインテグレータ30の射出側位置A1にはレンズ素子の数に相当する複数の光源像が形成され、ここには実質的に2次光源が形成される。

【0043】

オプティカルインテグレータ30によって形成された複数の2次光源からの光束は、第2リレー光学系40によって集光されて、さらに複数の光源像を形成する第2多光源像形成手段としてのオプティカルインテグレータ50に入射する。

このオプティカルインテグレータ50は、長方形のレンズ断面を有する複数の両凸形状のレンズ素子が複数配置されて構成されており、このレンズ素子は断面形状がオプティカルインテグレータ30の断面形状と相似になるように構成されている。そして、オプティカルインテグレータ50全体としては正方形の断面を有している。また、各々のレンズ素子は、図3aの紙面方向と図3bの紙面方向とで互いに等しい曲率（屈折力）を有している。

【0044】

このため、オプティカルインテグレータ50を構成する個々のレンズ素子を通過するオプティカルインテグレータ30からの光束は、それぞれ集光されて各レンズ素子の射出側には光源像が形成される。従って、オプティカルインテグレータ50の射出側位置A2には、正方形に配列された複数の光源像が形成され、

ここには実質的に 3 次光源が形成される。

【0045】

なお、第 2 リレー光学系 40 は、オブティカルインテグレータ 30 の入射面位置 B1 とオブティカルインテグレータ 50 の入射面位置 B2 とを共役にすると共に、オブティカルインテグレータ 30 の射出面位置 A1 とオブティカルインテグレータ 50 の射出面位置 A2 とを共役にしている。

この 3 次光源が形成される位置 A2 若しくはその近傍位置には、所定形状の開口部を有する開口絞り AS が設けられており、この開口絞り AS により円形状に形成された 3 次光源からの光束は、集光光学系としてのコンデンサー光学系 60 により集光されて被照射物体としてのマスク M 上をスリット状に均一照明する。

【0046】

マスク M は、マスクステージ M 上に保持され、感光性基板としてのウェハ W はウェハステージに保持されている。そして、マスクステージ MS に保持されたマスク M とウェハステージ WS に載置されたウェハ W とは投影光学系 PL に関して共役配置されており、スリット状に照明されたマスク M の回路パターン部分が投影光学系 PL によってウェハ上に投影される。

【0047】

以上の構成の投影露光装置による実際の投影露光においては、マスクステージ MS とウェハステージ WS とは図 3 b に示す如く矢印方向へ互いに反対方向へ移動して、レチクル上のパターンがウェハ上に転写される。

図 3 に示された投影光学系は、例えば図 4 に示す構成を有する。

第 1 物体としてのレチクル R 側より順に、正のパワーの第 1 レンズ群 G1 と、正のパワーの第 2 レンズ群 G2 と、負のパワーの第 3 レンズ群 G3 と、正のパワーの第 4 レンズ群 G4 と、負のパワーの第 5 レンズ群 G5 と、正のパワーの第 6 レンズ群 G6 とを有し、物体側（レチクル R 側）及び像側（ウェハ W 側）においてほぼテレセントリックとなっており、縮小倍率を有するものである。また、この投影光学系の N. A. は 0.6、投影倍率が 1/4 である。

【0048】

この投影光学系においては、L45、L46、L63、L65、L66、L6

7の6箇所に、色収差を補正する目的でフッ化カルシウム単結晶を用いる。

本発明においては、上述のような投影露光装置の光透過性光学部材（投影光学系あるいは照明光学系などの結像光学系用レンズまたはフォトマスク等）として、OH基濃度の最大値と最小値との差が50ppm以下であり、且つ歪のばらつきが -2.0nm/cm 以上 $+2.0\text{nm/cm}$ 以下の範囲内の石英ガラス部材を用いる。これにより、光学部材の歪による結像光学系の波面の乱れを最小限に抑え、解像度の高い投影露光装置を得ることが可能となる。

【0049】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

【0050】

【実施例】

<実施例1：合成石英ガラスの製造1>

図2に示す合成炉を用いて、直接法により合成石英ガラスの製造を行った。

まず、四塩化けい素を多重管バーナの中央部より噴出させ、酸水素火炎中で加水分解し、ガラス微粒子を得た。これをターゲット上に堆積する同時に透明化して $\phi 400$ 以上の石英ガラスインゴットを得た。XYステージにおいて、オフセットは行わず、X方向に40mm、Y方向に120mmの幅で往復運動させ、OH基濃度の最大値が1030ppm、最小値が980ppmすなわちOH基濃度分布が50ppmのインゴットを得た。

【0051】

合成終了後、排気流量を1/10まで減少させ、排気口及び炉の開口部からの熱のロスを防ぎながら、インゴットをゆっくり降温（冷却）した。特に炉の開口部は、炉内の熱を保持するための開閉機構により調整した。インゴットの降温速度は1600℃において10℃/分とした。

得られた石英ガラスインゴットから、 $\phi 250 \times t 70$ のブロックを切り出し、1000℃、10H保持、10℃/H、500℃放冷のスケジュールでアニールを行った。

【0052】

歪の測定は、位相変調法により行った。この石英ガラスブロックの歪を測定し

たところ、部材内の歪のばらつきは $-0.9 \text{ nm/cm} \sim -0.1 \text{ nm/cm}$ の範囲内にあった。

＜実施例 2：合成石英ガラスの製造 2＞

実施例 1 と同様に図 2 に示す合成炉を用いて、直接法により合成石英ガラスの製造を行った。バーナから噴出されるガスの酸水素比率を理論空燃比の 1 : 2 より水素リッチ側で燃焼させ、温度分布、濃度分布を小さくし、かつ火炎の当たる場所をターゲットの回転中心から 15 mm オフセットした。XY 揺動は行わなかった。この結果、OH 基濃度の最大値が 1050 ppm、最小値が 1005 ppm すなわち OH 基濃度分布が 45 ppm のインゴットを得た。

【0053】

このインゴットから $\phi 400 \times t 100$ の円筒形状のブロックを切り出した。得られたブロックは脈理を有するものであったため、一旦室温まで冷却した後、カーボン発熱体を持つ熱処理炉内で窒素雰囲気内で熱処理を行った。

このとき昇温速度は $2^\circ\text{C}/\text{分}$ とし、 2000°C まで昇温し、約 0.5 時間保持した。その後、 2000°C から 1000°C までの温度域を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却した。さらにアニール処理のため、 1000°C から 600°C までの温度域を $10^\circ\text{C}/\text{時}$ で降温し、その後放冷した。この熱処理スケジュールを、図 1 に示す。

【0054】

この石英ガラスブロックの歪を測定したところ、部材内の歪のばらつきは $+0.1 \text{ nm/cm} \sim +1.0 \text{ nm/cm}$ の範囲内にあった。

＜実施例 3：合成石英ガラスの製造 3＞

スート法により合成石英ガラスの製造を行った。まず、酸水素火炎中でけい素化合物を加水分解し、直径 180 mm、長さ 500 mm の多孔質ガラス（スート体）を得た。このスート体を塩素及びヘリウム雰囲気下、 1100°C にて 20 時間脱水処理を行った後、 1650°C にて 15 時間、透明化処理を行った。透明化を行った後の冷却時の降温速度は、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ とし、 500°C まで冷却後、放冷した。

【0055】

こうして得られた石英ガラスの OH 基濃度は 1 ppm 以下であった。すなわち

OH基濃度の分布も 1 p p m 以内である。

この石英ガラスインゴットから、 $\phi 250 \times t 70$ のブロックを切り出し、 1000°C 、10H 保持、 $10^{\circ}\text{C}/\text{H}$ 、 500°C 放冷のスケジュールでアニールを行った。歪を測定したところ、部材内の歪のばらつきは $-0.1 \text{ nm}/\text{cm} \sim -1.8 \text{ nm}/\text{cm}$ の範囲内にあった。

<実施例 4：合成石英ガラスの評価>

実施例 1 及び実施例 2 において得られた石英ガラス部材に対して、 248 nm における初期透過率の測定及び KrF エキシマレーザ (248 nm) を照射したときの耐久性評価を行った。

【0056】

同様に、実施例 3 において得られた石英ガラス部材に対して、 157 nm における初期透過率の測定及び F_2 レーザ (157 nm) を照射したときの耐久性評価を行った。

【0057】

【表 1】

レーザー耐久性				レーザー耐久生		
	OH基濃度の 最大・最小差	歪のばらつき	照射レーザー	照射条件	初期透過率 (内部)	耐久性*
実施例 1	5 0 p p m	-0.9~-0.1nm/cm	KrFエキシマレーザー*	400mJ/cm ² , 1KHz	99.9%/cm	○
実施例 2	4 5 p p m	+0.1~+1.0nm/cm	KrFエキシマレーザー*	400mJ/cm ² , 1KHz	99.9%/cm	○
実施例 3	1 p p m以下	-0.1~-1.8nm/cm	F ₂ レーザー*	50mJ/cm ² , 500Hz	95.0%/cm	○

* 耐久性の評価 レーザ光の 1 0 分照射に対して透過率低下量が 5 % / c m 以下であるか否か。

【 0 0 5 8 】

表 1 からわかるように実施例 1 ~ 3 により得られた石英ガラス部材は、歪が小さく、初期透過率、レーザー耐久性に優れたものであり、2 5 0 n m 以下の波長域の紫外線光学系に用いられる光透過性部材として適したものであることがわかった。

【0059】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、光学部材を構成する材料の歪の分布が投影光学系の結像性能、あるいは投影露光装置の解像度に与える影響を最小限にすることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の石英ガラス部材の製造方法における熱処理スケジュールの一例を示す図である。

【図2】 本発明の石英ガラス部材を製造するときに用いられる合成炉の概念図である。

【図3】 本発明の投影露光装置の一例を示す図である。

【図4】 本発明の投影露光装置の投影光学系の一例を示す図である。

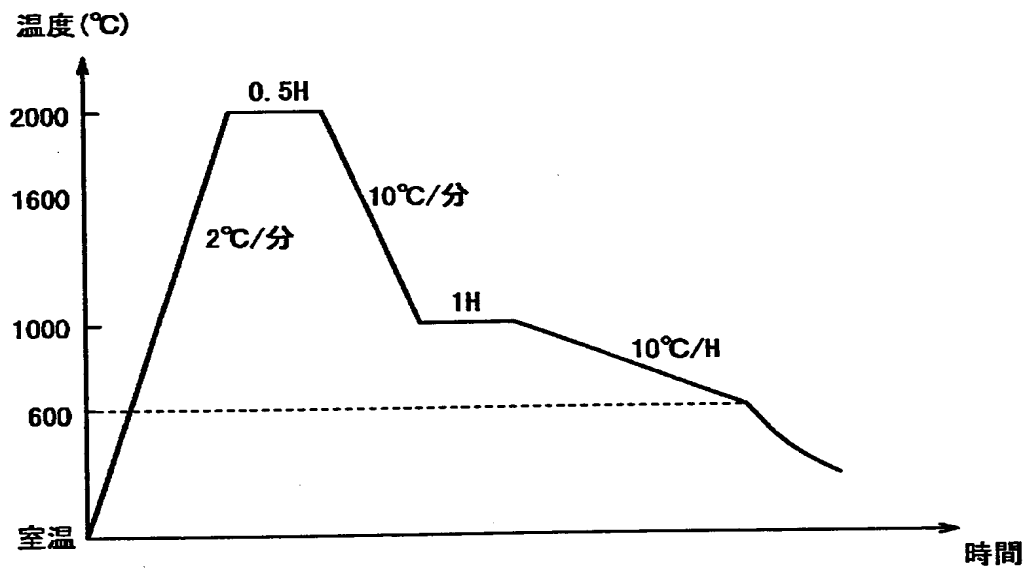
【図5】 従来の一般的な投影露光装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

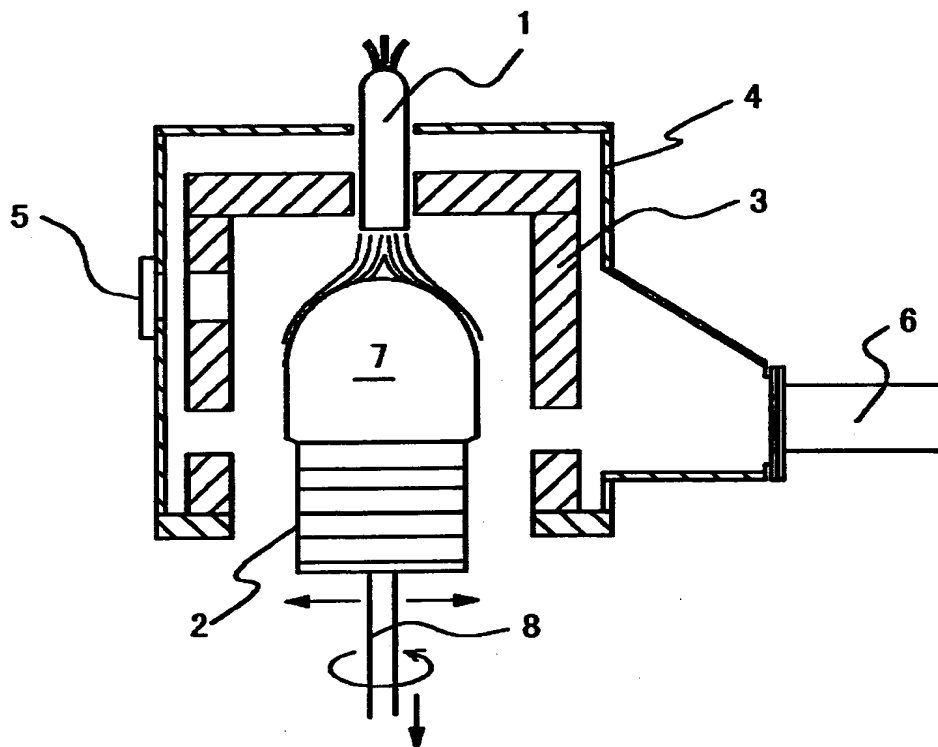
- 1・・・バーナ
- 2・・・ターゲット
- 3・・・耐火物
- 4・・・炉枠
- 5・・・I Rカメラ用窓
- 6・・・排気系
- 7・・・石英ガラスインゴット
- 8・・・支持軸
- 10・・・光源
- 20・・・ビーム整形光学系
- 21・・・第1リレー光学系
- 30・・・オプティカルインテグレータ
- 40・・・第2リレー光学系
- 50・・・オプティカルインテグレータ
- 60・・・コンデンサー光学系

【書類名】 図面

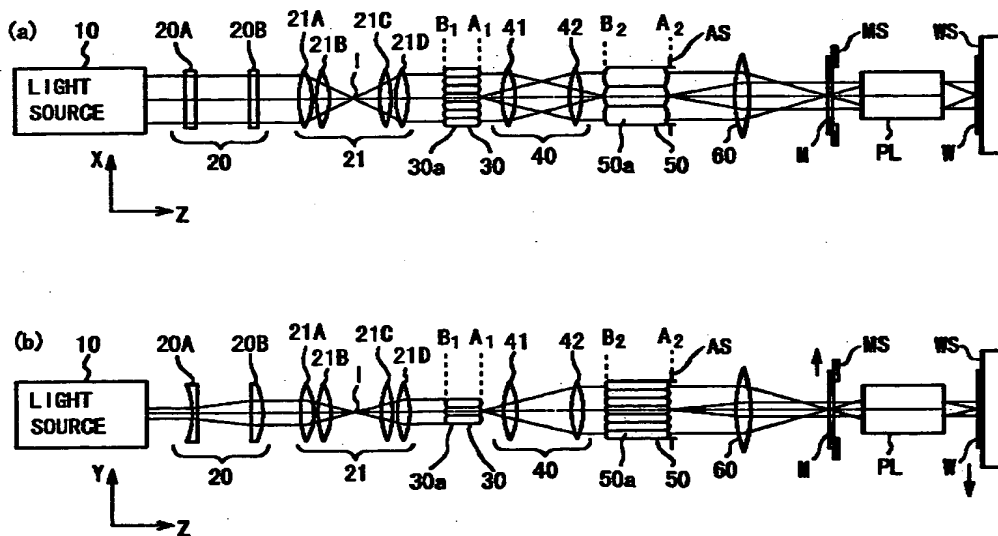
【図 1】



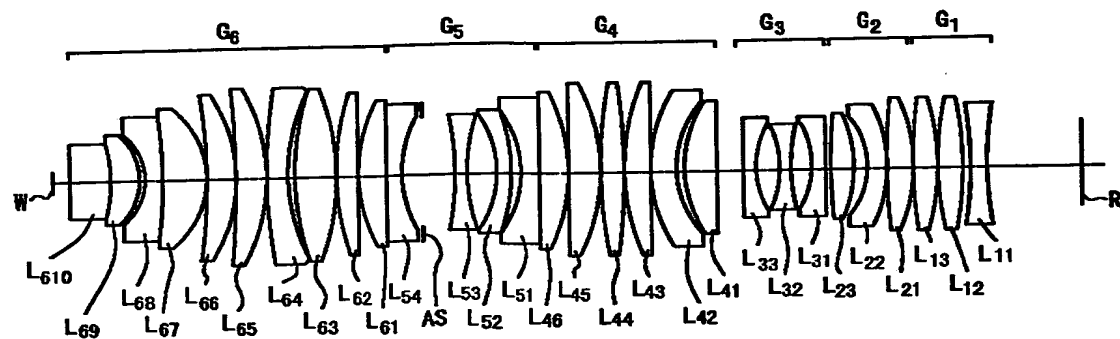
【図 2】



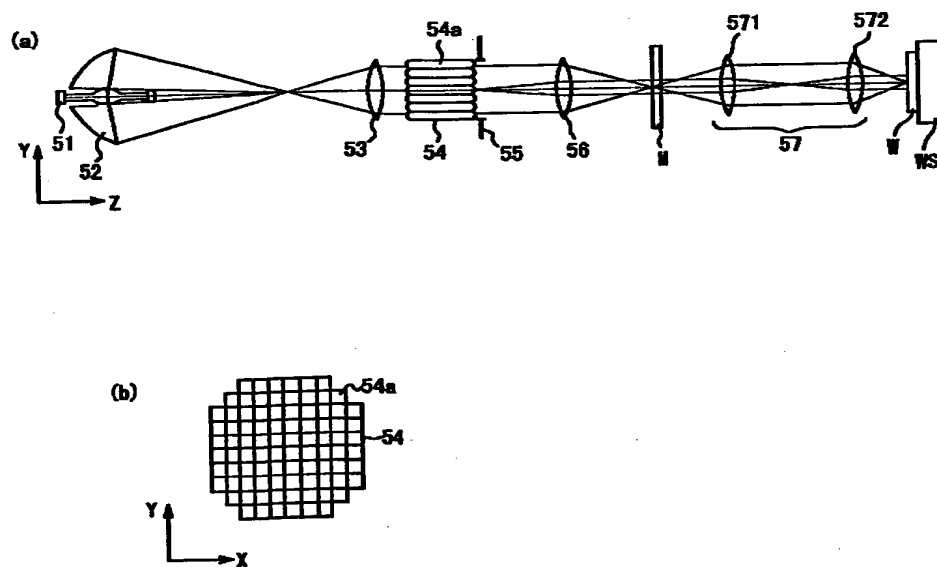
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 石英ガラスでは、熱膨張率が光学ガラスより一桁小さく、歪が小さい状態を光学ガラスよりはるかに容易に得られるはずであるにもかかわらず、徐冷操作を行っても歪が残留したり、光学ガラス並の非常にゆっくり降温した場合であっても歪が除去できない場合が多く見られる。

【解決手段】 石英ガラス部材内のOH基濃度の最大値と最小値との差が50 ppm以下、部材内の歪のばらつきを -2.0 nm/cm 以上 $+2.0 \text{ nm/cm}$ 以下の範囲内とする。

【選択図】 図1

特平 11-114213

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004112]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内3丁目2番3号
氏 名	株式会社ニコン